

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-55033

⑬ Int. Cl. 4

C 08 J 5/22
C 08 F 2/54
8/36
291/00
C 08 J 7/14
7/18
C 25 B 13/08
//(C 08 F 291/00
214/18)

識別記号

101

厅内整理番号

7446-4F

⑭ 公開 昭和60年(1985)3月29日

7167-4J

6746-4J

7446-4F

6686-4K

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 陽イオン交換膜の製造方法

⑯ 特願 昭58-162512

⑰ 出願 昭58(1983)9月6日

⑱ 発明者 富家 和男 東京都世田谷区北沢1-35-11
⑲ 発明者 原田 博之 横浜市戸塚区大山町28-16
⑳ 発明者 宮地 洋 岡山市妹尾1120-45
㉑ 発明者 百瀬 隆 岡山市当新田250-1 当新田マンション105号
㉒ 発明者 加藤 寛子 玉野市築港5-15-7
㉓ 出願人 クロリンエンジニアズ 東京都港区虎ノ門2丁目1番1号 商船三井ビル
株式会社
㉔ 代理人 弁理士 森 浩之

明細書

1. 発明の名称

陽イオン交換膜の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) スルホン化 α , β , β -トリフルオロスチレンをグラフト重合として有する不活性重合体フィルムから成る陽イオン交換膜を製造するに際して、不活性重合体フィルムに電離性放射線を照射し、該照射フィルムを α , β , β -トリフルオロスチレンまたはその溶液に浸漬または接触させてグラフト重合させ、ついで該グラフト重合膜をスルホン化することを特徴とする陽イオン交換膜の製造方法。

(2) 不活性重合体フィルムが、ポリエチレンフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリクロロトリフルオロエチレンフィルム、ポリビニリデンフルオライドフィルム、ポリビニルフルオライドフィルム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体フィルム、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体フィル

ム、テトラフルオロエチレン-ブロビレン共重合体フィルム、テトラフルオロエチレン-ペーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体フィルム、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルム、クロロトリフルオロエチレン-ブロビレン共重合体フィルムから成る群から選ばれたフィルムである特許請求の範囲第(1)項に記載の方法。

(3) 電離性放射線の照射線量が1~30Mradである特許請求の範囲第(1)項または第(2)項に記載の製造方法。

(4) グラフト重合温度が10~90°Cである特許請求の範囲第(1)項から第(3)項のいずれかに記載の製造方法。

(5) グラフト重合時間が1~50時間である特許請求の範囲第(1)項から第(4)項のいずれかに記載の製造方法。

(6) α , β , β -トリフルオロスチレンの溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,2-トリクロロ-トリフルオロエタン、ヘンゼンから成る群から

溶媒を使用する特許請求の範囲第(1)項から第(6)項のいずれかに記載の製造方法。

(7) α , β , β -トリフルオロスチレンの溶媒を使用せずにグラフト重合させる特許請求の範囲第(1)項から第(5)項のいずれかに記載の方法。

(8) スルホン化剤がクロルスルホン酸である特許請求の範囲第(1)項から第(7)項のいずれかに記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、食塩電解、水電解、燃料電池、亜鉛-ハロゲン型電池、レドックスフロー電池等における各種隔膜として使用可能で、スルホン化 α , β , β -トリフルオロスチレンをグラフト鎖として有する不活性重合体フィルムから成る陽イオン交換膜の製造方法に関する。

スルホン化 α , β , β -トリフルオロスチレン(以下、 α , β , β -トリフルオロスチレンを「TFS」という)をグラフト鎖として有する不活性重合体フィルムから成る陽イオン交換膜は公知であり(特開昭51-89881号公報)、該陽イオン交

(3)

ることにより、効率よく上記陽イオン交換膜を製造しうることを見い出したのである。

すなわち本発明は、スルホン化 α , β , β -トリフルオロスチレンをグラフト鎖として有する不活性重合体フィルムから成る陽イオン交換膜を製造するに際して、不活性重合体フィルムに電離性放射線を照射し、該照射フィルムを α , β -トリフルオロスチレンまたはその溶液に浸漬または接触させてグラフト重合させ、ついで該グラフト重合膜をスルホン化する陽イオン交換膜の製造方法である。

本発明に使用する不活性重合体フィルムは炭化水素ポリマー、含フッ素炭化水素ポリマー、バーフルオロ炭化水素ポリマー等のいずれから成るものでもよく、また、ホモポリマーでもコポリマーであってもよく、たとえば、ポリエチレン-ポリテトラフルオロエチレン共重合体フィルム、ポリクロロトリフルオロエチレンフィルム、ポリビニリデンフルオライドフィルム、ポリビニルフルオライドフィルム、テトラフルオロエチレン-ヘキ

換膜は、食塩電解用、燃料電池用として使用されている。この陽イオン交換膜は、不活性重合体フィルムをTFSの不活性有機溶剤溶液に浸漬または接触させ、このフィルムを $^{\circ}\text{C}$ 等で照射し、TFSをグラフト重合させた後、グラフトしたフィルムをスルホン化して製造されている。しかし、この方法では1~5%程度のグラフト率を有する陽イオン交換膜を製造するためには、照射を約240時間続けなければならず、生産性が低く経済性に劣るとともに、TFSにも放射線を照射するため、TFS自体の単独重合、グラフト率の低下、TFSの劣化等が生じるなど、種々の欠点が指摘されている。

本発明者らは、照射時間が短く、TFSの単独重合や劣化が生ずることのない経済的な上記陽イオン交換膜の製造方法を種々検討した結果、不活性重合体フィルムのみを電離性放射線で照射してラジカルを発生させ、ラジカルを発生させた該フィルムを、TFSまたはその溶液に浸漬または接触させてグラフト重合させ、次いでスルホン化す

(4)

サフルオロプロピレン共重合体フィルム、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルム、テトラフルオロエチレン-バーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体フィルム、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルムから選ばれる。また、これらのフィルムは微細な孔を有するものであってもよい。

この不活性重合体フィルムに照射する放射線は、該フィルムにラジカルを発生させるものであればよく、各種の電離性放射線を使用することができる。照射する電離性放射線量は、不活性重合体フィルムの材質によっても異なるが1~30Mradとするのがよい。照射量が1Mrad以下であると、グラフト重合の進行が不十分であり、30Mradを越えると膜機能が低下するので好ましくない。照射は、空気中、酸素雰囲気中、窒素雰囲気中のいずれでも行うことができる。照射したフィルム上に発生したラジカルは、不活性ガス雰囲気中、 0°C で約2週間、 10°C で約1週間、室温で2~3日の寿命を有し、放射線照射後、他の場所へ輸送し、

(5)

後述するグラフト重合を実現するためには、好都合である。しかし、が難易度が高いため、次に照射した不活性重合体の TFS のグラフト重合を行う。クロロホルム、塩化メチレン、四塩化炭素、1,1,2,2-テトラクロロエタン、1,1,2-トリクロロトリフルオロエタン、ベンゼン等の溶媒に溶解させた TFS、あるいは溶媒に溶解させていない TFS に照射フィルムを浸漬させるか、TFS を照射フィルムに塗布するなどして接触させ、反応温度を 10~90°C、反応時間 1~50 時間で反応させる。この場合、他に触媒等を加える必要はなく、単に TFS に浸漬するか接触させるのみで反応が進行し、10~50% のグラフト率でグラフト膜が製造される。

$$\text{グラフト率}(\%) = \frac{\text{グラフト膜の重量} - \text{基材フィルムの重量}}{\text{基材フィルムの重量}} \times 100$$

次に、上記のように製造したグラフト膜のスルホン化を行う。

スルホン化剤としては、クロルスルホン酸、フルオロスルホン酸、濃硫酸、無水硫酸等を使用す

ることができるが、濃硫酸はスルホン化率が低く、無水硫酸は取扱いが困難なため、クロルスルホン酸又はフルオロスルホン酸を使用することが好ましい。スルホン化剤と四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン等の混合溶液中にグラフト膜を浸漬し、40~150°C で 10~100 分間反応させ、次いでグラフト膜を IN-KOH 水溶液中に入れて 90°C で 1~2 時間処理し、スルホナート型を塩型とする。40~100% のスルホン化率を有し、膜抵抗が 0.9~5.0 × 10⁴ Ω cm のスルホン酸膜が得られる。

このようにして製造した本発明に係る陽イオン交換膜（サンプルとして不活性重合体フィルムがポリエチレン-ポリテトラフルオロエチレン共重合体フィルムを使用した）とバーフルオロカーボンスルホン酸型の陽イオン交換膜である Du Pont 社製の Nafion（登録商標）120 と物性比較を行った。その結果を表 1 に示す。

(7)

表 1

膜	イオン(a) 交換容量	膜抵抗 (b)	伸び率(%)	輸率 (c)
本発明膜	0.61	1.71	3.4~4.5	0.94
Nafion 120	0.83	1.48	4.0	0.93

(a) meq/2 乾燥膜

(b) Ωm² in 0.5 N KC8

(c) 0.5 N/1.0 N KC8

表 1 から本発明に係る陽イオン交換膜のうち、不活性重合体フィルムが、含フッ素ポリマーから成る膜は、バーフルオロカーボンポリマーから成る膜である Du Pont 社製の Nafion 120 とはほぼ同様の性能を示すことがわかる。

また、後述する実施例で説明する通り本発明に係る陽イオン交換膜は、水電解用、食塩電解用、芒硝電解用、燃料電池用、レドックスフロー電池用、アミノ酸ソーダ電解用、高温電気透析用、亜鉛-ハロゲン型電池用等各種の隔膜として使用することができる。

本発明は、不活性重合体フィルムに電離性放射線を照射して該フィルムにラジカルを発生させ、

その後、TFS に浸漬または接触させてグラフト重合させ、ついで該グラフト重合膜をスルホン化するようにしてあり、TFS に放射線が照射されないため、TFS の重合や劣化が生ずることがなく、また放射線照射下で、不活性重合体フィルムに TFS をグラフト重合させるのではないため、放射線照射時間が短くてすみ、放射線の消費量が少なく、経済的かつ安全な方法である。

以下に本発明の実施例を記載するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

実施例 1

厚さ 100 μ の低密度ポリエチレンフィルムに共振変圧器型電子線加速器を用いて、2 MV, 1 mA の照射条件で窒素雰囲気下 10 Mrad 照射した。ついでこの照射したポリエチレンフィルムを反応器に入れて 10⁻² mmHg 減圧下で脱気後、あらかじめ凍結脱気法により溶存酸素を除去した α, β, β-トリフルオロスチレンを反応器に注入して、照射したポリエチレンフィルムが α, β, β-トリフルオロスチレン中に浸漬した状態で、室温下、20

(9)

(10)

このグラフト膜をクロルスルホン酸 3.0 部、四塩化炭素 7.0 部からなる溶液中に 4.0 ℃で 4.0 分間浸漬処理し、スルホン化せしめた。反応後、容器からグラフト膜を取り出し、四塩化炭素で洗浄して余剰のクロルスルホン酸を除いた。得られたスルホン化されたグラフト膜のスルホン化率は 9.5 % であった。

このグラフト膜をクロルスルホン酸 3.0 部、四塩化炭素 7.0 部からなる溶液中に 4.0 ℃で 4.0 分間浸漬処理し、スルホン化せしめた。反応後、容器からグラフト膜を取り出し、四塩化炭素で洗浄して余剰のクロルスルホン酸を除いた。得られたスルホン化されたグラフト膜のスルホン化率は 9.5 % であった。

この膜を 1N KOH 溶液中に 9.0 ℃で 2 時間浸漬処理し、加水分解せしめた。このようにして得られたグラフト膜のイオン交換容量は 1.5 meq/g-乾燥膜であった。

このグラフト膜を 0.6N KCl 中 2.0 ℃、1 KHz の交流で測定した電気抵抗は 1.4 Ω·cm であり、0.5 N KCl/1.0 N KCl で測定した輸率は 0.90 であった。また、グラフト膜をモール塩 4 ppm を含む 3% H₂O₂ 水溶液に 7.0 ℃で 2.4 時間浸漬処理したところ、グラフト膜の重量減少率は 1.0 % であった。

(11)

フルオロスチレン 5.0 部、1,1,2-トリクロロ-1-トリフルオロエタン 5.0 部)に注入して、照射したフィルムが、 α , β , β -トリフルオロスチレン中に浸漬した状態で 5.0 ℃、2.0 時間グラフト重合せしめた。反応後、容器からグラフトされたフィルムを取り出し、n-ヘキサンで洗浄して、未反応单量体を抽出除去したのち乾燥した。こうして得られたグラフト膜のグラフト率は 2.1 % であった。

このグラフト膜をクロルスルホン酸 3.0 部、1,1,2,2-テトラクロロエタンからなる溶液中に 13.5 ℃で 4.0 分間浸漬処理し、スルホン化せしめた。反応後、容器からグラフト膜を取り出し、四塩化炭素で洗浄して余剰のクロルスルホン酸を除いた。こうして得たグラフト膜のスルホン化率は 90 % であった。

このグラフト膜を 1N KOH 溶液中に 9.0 ℃で 2 時間浸漬処理し、加水分解せしめた。このようにして得られたグラフト膜のイオン交換容量は 1.0 meq/g-乾燥膜であった。

このグラフト膜を 0.6N KCl 中 2.0 ℃、1 KHz の

フィルムの重量減少率は 1.5 % であった。

実施例 2

このグラフト膜をクロルスルホン酸 3.0 部、四塩化炭素 7.0 部からなる溶液中に 4.0 ℃で 4.0 分間浸漬処理し、スルホン化せしめた。反応後、容器からグラフト膜を取り出し、四塩化炭素で洗浄して余剰のクロルスルホン酸を除いた。得られたスルホン化されたグラフト膜のスルホン化率は 9.5 % であった。

この膜を 1N KOH 溶液中に 9.0 ℃で 2 時間浸漬処理し、加水分解せしめた。このようにして得られたグラフト膜のイオン交換容量は 1.5 meq/g-乾燥膜であった。

実施例 3

厚さ 100 μ のテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルムに実施例 1 と同じ方法で 1.0 Mrad 照射した。ついでこの照射したフィルムを反応器に入れて 10⁻² mHg 減圧下で脱気し、あらかじめ凍結脱気法により溶存酸素を除去した α , β , β -トリ

(12)

フルオロエチレン-エチレン共重合体フィルムに実施例 3 と同じ方法で 1.0 Mrad 照射した。ついでこの照射したフィルムをモール塩 4 ppm を含む 3% H₂O₂ 水溶液に 7.0 ℃で 2.4 時間浸漬処理したところ、フィルムの重量減少率は 3 % であった。

実施例 4

厚さ 100 μ のテトラフルオロエチレン-エチレン共重合体フィルムに実施例 3 と同じ方法で 1.0 Mrad 照射した。ついでこの照射したフィルムをモール塩 4 ppm を含む 3% H₂O₂ 水溶液に 7.0 ℃で 2.4 時間浸漬処理したところ、フィルムの重量減少率は 3 % であった。

このグラフト膜を 0.6N KCl 中 2.0 ℃、1 KHz の交流で測定した電気抵抗は 2.1 Ω·cm であり、0.5 N KCl/1.0 N KCl で測定した輸率は 0.92 であった。また、このフィルムをモール塩 4 ppm を含む 3% H₂O₂ 水溶液に 7.0 ℃で 2.4 時間浸漬処理したところ、グラフト膜の重量減少率は 3 % であった。

実施例 5

厚さ 100 μ のポリテトラフルオロエチレンフィ

(13)

(14)

このグラフト膜を 0.6 NKCl 中 20°C 、 1 KHz の交流で測定した電気抵抗は $4.0 \Omega \text{cm}$ であり、 $0.5 \text{ NKC}\delta/1.0 \text{ NKC}\delta$ で測定した輸率は 0.93 であった。またこのグラフト膜をモール塩 4 ppm を含む $3\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 水溶液に 70°C で 24 時間浸漬処理したところ、グラフト膜の重量減少率は 1% 以下であった。

实施例 6

実施例 4 の方法に従って合成されたグラフト膜の両面にルテニウム黒と黒鉛粉末を重量比で 1 対 1 で混合し、この混合粉末をポリテトラフルオロエチレンを結合材として、350°C, 126 Kg/cm², 30 分間圧着した。次に、別に黒鉛とポリテトラフルオロエチレンのエマルジョンを重量比 8 対 2 で混合し、この混合物を 350°C, 130 Kg/cm², 30 分間ホットプレスして 100 μ の厚さを有する多孔

(1 5)

それ供給して電流密度 $20\text{ A}/\text{dm}^2$ で電解したところ、中央区分室から $4\text{ M H}_2\text{SO}_4$ 溶液、陰極室から 15 M NaOH を、電流効率 70% 、セル電圧 4.2 V で取得した。

代理人弁理士之證

“我就是想让你知道，我对你没有恶意，我就是想让你知道，我对你没有恶意。”

性膜とした。この多孔性膜を、触媒層を有するグラフト膜の片面に 350°C , 13.0 kg/cm^2 で 30 分間加熱保持して付着させ、この多孔性膜面を酸素極側とする燃料電池とした。

实施例 7

実施例4の方法に従って合成されたグラフト膜を用いて有効通電面積1dm²の電解槽によって飽和食塩水を電気分解した。陽極にはチタンメッシュにTiO₂, RuO₂をコーティングしたものを用い、陰極にはステンレス製のメッシュを用いた。陽極室に飽和食塩水を供給し電流密度30A/dm²で電解したところ、電流効率9.2%、セル電圧は3.3

寧施例 8

実施例4の方法に従って合成されたグラフト膜2枚によって陽極室、中央区分室、陰極室に区画した三室電解槽とし、陽極にチタンメッシュIC-TiO₂、RuO₂をコーティングしたものを、陰極ICはNiメッシュを用い、陽極室に10%H₂SO₄、中央区分室に15%Na₂SO₄、陰極室IC 1.0%NaOHをそれ

(16)

(17)

THIS PAGE BLANK (USPTO)